

原材料配方

国产防焦剂 CTP 在橡胶中的应用

刘燕生 吴育生 黄 炜 周星烽 傅静贞
(北京轮胎厂 100085)

对国产橡胶防焦剂 CTP 在采用次磺酰胺类促进剂-硫黄硫化体系和噻唑类促进剂-硫黄硫化体系的天然橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶/顺丁橡胶并用胶中的应用情况进行了探讨,结果表明,沈阳有机化工二厂生产的防焦剂 CTP 质量已基本达到了国外同类产品水平。

胶料在加工过程中需要有一定的稳定性和加工安全性,这在胶料的混炼、压延和挤出等工艺过程中特别重要,尤其在为了提高生产效率而对胶料进行的强化加工过程中则更为突出,如高速密炼、压延、挤出和高温硫化等。利用橡胶防焦剂来改善橡胶的加工性能是一种简便易行的方法。如在钢丝帘线胶中加入防焦剂,能延缓硫黄和天然橡胶双键的反应速度,以便有足够的硫黄与铜反应生成 Cu-S-R 桥,使钢丝和胶料更牢固地粘合在一起,同时可使胶料很好地渗入钢丝帘线内部,完全覆盖钢丝表面,防止钢丝的腐蚀。橡胶工业中传统使用的防焦剂是有机酸类和亚硝基化合物,如水杨酸、邻苯二甲酸酐等。它们的防焦烧效果差,对胶料的其它物理性能也有影响。防焦剂 CTP 是美国孟山都公司 70 年代开发的产品,是一种较为理想的防焦剂,克服了传统防焦剂的缺点^[1~4]。我国在 80 年代初开展了这方面的应用和研究^[5~7],目前已批量生产。近几年国内使用厂家对国产防焦剂提出了一些改进的建议^[8]。此产品虽然价格较贵,但对于午线轮胎胶料的生产是必不可少的,它加入胶料中,可改善胶料的加工性能和贮存稳定性,使挤出和压延速度提高,并可改善胶料在模型中的流动性和缩短硫化时间等。本文对国产和进口防焦剂 CTP 进行了应用性能的探讨。

售工业品,为我厂目前子午线轮胎正常生产所使用。配方中所用其它原材料均为市售工业品。

本文所采用的配方除防焦剂外的其它组分见表 1。防焦剂 CTP 采用上述 A,B 两个样品,进行防焦剂变量试验。

全部的测试方法按国家标准进行。

首先将胶料制备成母炼胶并停放 24h,然后在试验室 150×320mm、速比为 1:1.4 的开炼机上加促进剂、防焦剂和硫黄。胶料母炼胶采用 1.57L 密炼机混炼,转速为 115r·min⁻¹,其加料顺序如下:

- (1)橡胶..... 0s
- (2)化学品、炭黑和油..... 40s
- (3)提上压砣,清扫..... 140s
- (4)排料..... 180s×135~145℃

表 1 试验配方

组 分	次磺酰胺类(CZ)			噻唑类(DM)		
	1	2	3	4	5	6
天然橡胶	100	20	—	100	20	—
顺丁橡胶	—	80	—	—	80	—
丁苯橡胶	—	—	100	—	—	100
硬脂酸	3.0	2.2	3.0	3.0	2.2	3.0
氧化锌	5.0	4.2	1.0	5.0	4.2	1.0
炭黑 N330	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
芳烃油	5.0	5.0	8.0	5.0	5.0	8.0
促进剂 CZ	0.6	0.7	1.0	—	—	—
促进剂 DM	—	—	—	0.6	0.7	1.2
硫 黄	2.5	1.7	1.75	2.5	1.7	1.75

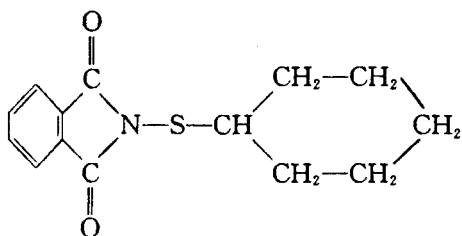
1 试验部分

试验中用了两种防焦剂 CTP 样品。A 样品系美国孟山都公司产品,由香港孟山都公司提供。B 样品系沈阳有机化工二厂产品,市

2 结果与讨论

2.1 防焦剂 CTP 化学特性分析

防焦剂 CTP 为 N-环己基硫代邻苯二甲酰亚胺,是非酸性防焦剂,其结构式为:



这种防焦剂在胶料硫化过程中可逆地捕获促进剂分解出的活性产物,从而推迟了导致早期交联的自动催化反应^[9]。表 2 是两种不同厂家的防焦剂 CTP 的化学特性分析结果。从表 2 可知,A 和 B 两样品的初熔点相当,其它性能相近。从样品的红外谱图的图形分析可知,A 样品符合标准谱图,B 样品基本符合标准谱图。建立防焦剂 CTP 的标准谱图及试验方法是原材料国产化的一项重要措施^[8]。

表 2 两种不同厂家的防焦剂化学特性

	A 样品	B 样品
外观	乳白色晶体	浅黄色晶体
初熔点,℃	88.0	87.5
灰分,%	0	0.05
加热减量,%	0.01	0.18
红外光谱	合格	基本合格

2.2 防焦剂对焦烧和硫化特性的影响

2.2.1 次磺酰胺-硫黄硫化体系

图 1~3 为采用次磺酰胺类促进剂 CZ/硫黄硫化体系的天然橡胶、丁苯橡胶及天然橡胶/顺丁橡胶并用胶在 127℃ 下的门尼焦烧时间 t_5 与防焦剂 CTP 用量的关系。

从图 1~3 可见,无论在天然橡胶、丁苯橡胶还是天然橡胶/顺丁橡胶的并用胶中,加入防焦剂 CTP 都能有效地延长焦烧时间,并且随防焦剂用量增加,抗焦烧性能随之提高。但不同厂家的防焦剂的性能略有差异。在天然橡胶中 A 和 B 两样品效果相当,每增加 0.1 份 CTP 可延长焦烧时间约 6~7min。在丁苯橡胶中 B 样品防焦烧效果略差,每增加 0.1 份,A 样品可延长焦烧时间 6~7min,B 样品只能延长 3~5min。在天然橡胶/顺丁橡胶并用胶中 A 样品效果较好,每增加 0.1 份,A 样品可延长焦烧时间 12~14min 左

右,B 样品可延长 8~10min。据有关资料介绍^[3],防焦剂 CTP 用量不宜超过 0.5 份,否则会引起胶料喷霜。从试验结果中看出,对易焦烧和需延长焦烧时间的胶料,加入防焦剂 CTP 0.1~0.4 份即可有效地改进焦烧性能,增加胶料在模型中的流动性。过长的焦烧时间也会使成本增加。

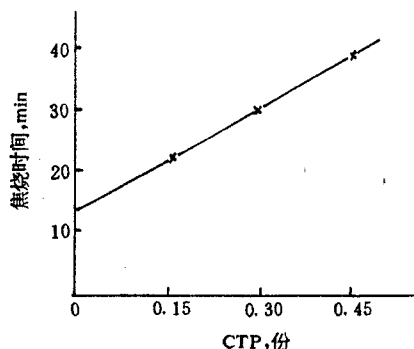


图 1 天然橡胶中防焦剂用量与门尼焦烧的关系

×—A 样品; •—B 样品

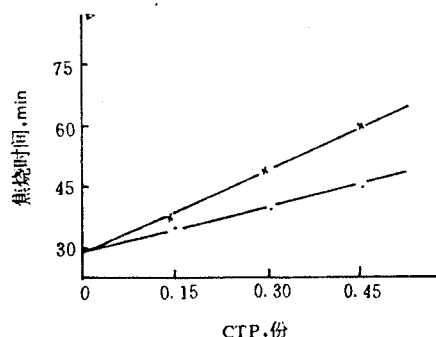


图 2 丁苯橡胶中防焦剂用量与门尼焦烧的关系

×—A 样品; •—B 样品

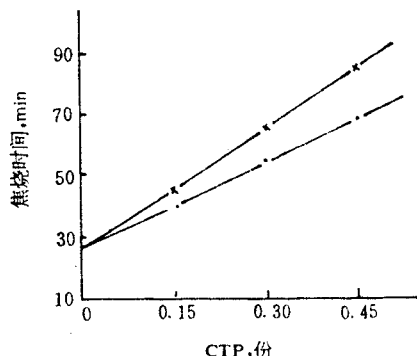


图 3 天然橡胶/顺丁橡胶并用体系中防焦剂用量与门尼焦烧的关系

×—A 样品; •—B 样品

表3和图4~6分别为天然橡胶、丁苯橡胶和天然橡胶/顺丁橡胶并用胶的硫化起步时间 t_{10} 和最佳时间 t_{90} 与防焦剂用量之间的关系及硫化曲线。显然胶料的 t_{10} 和 t_{90} 与防焦剂用量之间呈正比关系,随着用量的增加,焦

烧时间延长。其中A样品效果较好,B样品比A样品略差,这与门尼焦烧测试结果相一致。防焦剂对硫化速度影响不大,对模量也无显著影响,通过胶料的物理性能测试也证明了这一点。

表3 防焦剂对促进剂CZ-硫黄体系硫化特性的影响

硫化温度,℃	胶种	CTP 用量,份	A 样品			B 样品		
			t_{10},min	t_{90},min	$t_{90}-t_{10},\text{min}$	t_{10},min	t_{90},min	$t_{90}-t_{10},\text{min}$
143	NR	0	8.0	27.5	19.5	—	—	—
		0.15	12.0	30.0	18.0	11.5	31.0	19.5
		0.30	16.0	35.0	19.0	15.0	33.5	18.5
		0.45	20.0	38.0	18.0	18.5	37.0	18.5
151	SBR	0.00	8.5	21.5	13.0	—	—	—
		0.15	11.0	31.5	20.5	14.0	34.0	20.0
		0.30	10.0	27.5	18.5	11.0	30.5	19.5
		0.45	10.0	29.0	19.0	10.5	30.0	19.5
151	NR/BR	0	9.0	19.0	—	—	—	—
		0.15	13.0	23.0	10.0	12.0	23.0	11.0
		0.30	17.0	27.0	10.0	17.5	28.0	10.5
		0.45	22.5	34.0	11.5	20.0	31.5	11.5

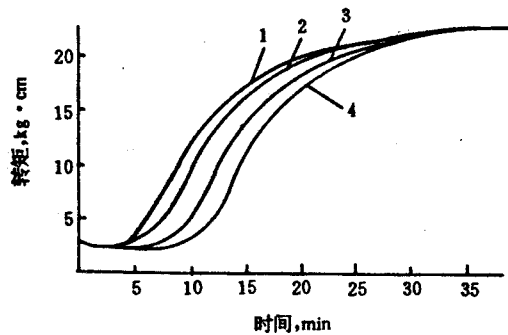


图4 NR/BR 并用胶硫化曲线
CTP 用量:1—0 份;2—0.15 份;
3—0.30 份;4—0.45 份

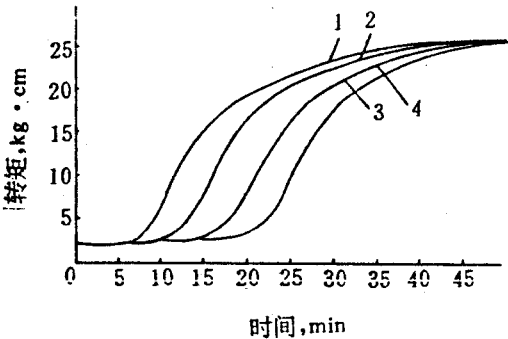


图6 NR 胶料硫化曲线
CTP 用量:1—0 份;2—0.15 份
3—0.30 份;4—0.45 份

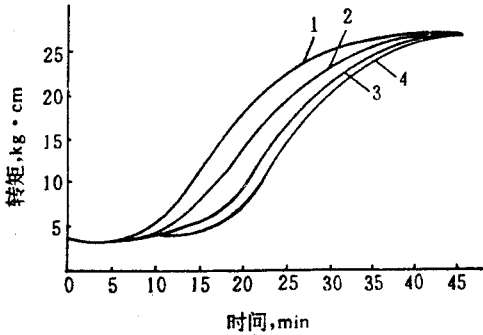


图5 SBR 胶料硫化曲线
CTP 用量:1—0 份;2—0.15 份;
3—0.30 份;4—0.45 份

2.2.2 噻唑类促进剂-硫黄硫化体系

表4给出了两个厂家的防焦剂CTP对噻唑类促进剂-硫黄硫化体系胶料焦烧性能和硫化特性影响的部分数据。从中可以看出,防焦剂能有效地提高胶料的抗焦烧性能,对胶料的模量无显著影响,在延长胶料焦烧时间的同时,对硫化速度影响不大。B样品与A样品防焦烧效果较为接近。

表 4 防焦剂对促进剂 DM-硫黄体系焦烧和硫化特性的影响

胶种	CTP 用量,份	门尼焦烧 (127℃),min		硫 化 特 性 (151℃)					
				A 样品			B 样品		
		A	B	t_{10}, min	t_{90}, min	$t_{90}-t_{10}, \text{min}$	t_{10}, min	t_{90}, min	$t_{90}-t_{10}, \text{min}$
NR	0	10	—	4.0	19.0	15.0	—	—	—
	0.15	14.0	13.5	6.5	23.5	17.0	6.0	22.0	16.0
	0.30	18.5	19.0	7.5	23.0	15.5	7.0	22.0	15.0
	0.45	25.0	26.5	9.0	24.5	15.5	7.0	25.0	16.0
SBR	0	34.0	—	10.0	65.0	55.0	—	—	—
	0.15	43.5	36.5	12.5	64.0	51.5	13.0	65.0	52.0
	0.30	53.0	47.5	15.5	65.0	49.5	14.0	65.0	51.0
	0.45	67.0	57.0	17.5	66.0	48.5	16.0	66.0	50.0
NR/BR	0	28.0	—	8.5	55.0	46.5	—	—	—
	0.15	41.0	36.5	10.0	55.0	45.0	10.0	57.0	47.0
	0.30	47.5	65.0	14.0	56.0	42.0	12.5	56.0	43.5
	0.45	98.0	96.0	20.0	58.0	38.0	18.0	58.0	40.0

2.3 防焦剂对硫化胶物理性能的影响

图 7~11 分别为防焦剂对促进剂 CZ/硫

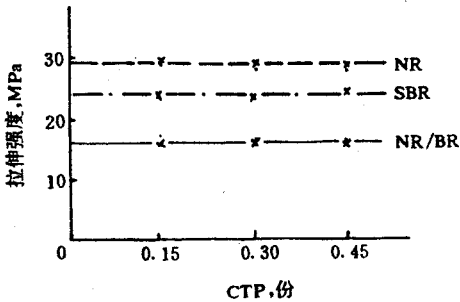


图 7 防焦剂 CTP 对硫化胶拉伸强度的影响

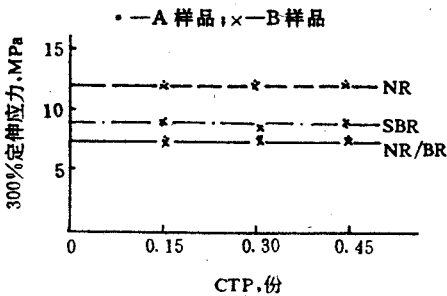


图 8 防焦剂 CTP 对硫化胶 300%定伸应力的影响

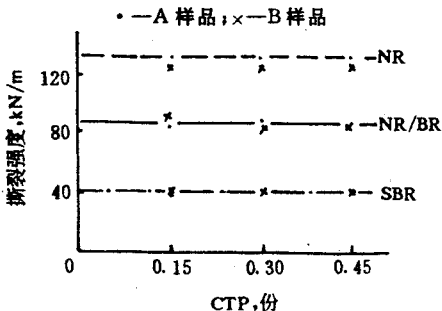


图 9 防焦剂 CTP 对硫化胶撕裂性能的影响

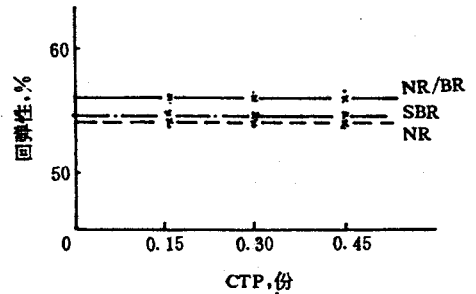


图 10 防焦剂 CTP 对硫化胶回弹值的影响

·—A 样品; ×—B 样品

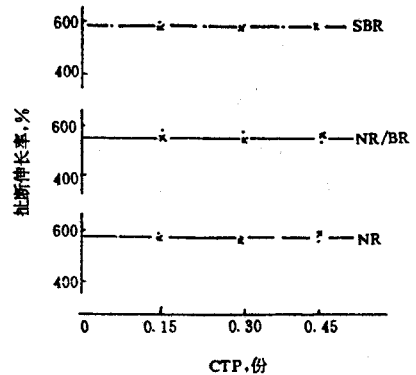


图 11 防焦剂 CTP 对硫化胶扯断伸长率的影响

·—A 样品; ×—B 样品

黄硫化体系硫化胶的拉伸强度、扯断伸长率、300%定伸应力、回弹值、撕裂强度和生热的影响。防焦剂 CTP 的用量对次磺酰胺-硫黄硫化体系硫化胶的物理机械性能无显著影响，两个样品的试验结果均在有效误差范围内。配方人员可通过调整防焦剂的用量来调节胶料的加工安全时间，而又不影响硫化胶

的性能,这为配方人员带来了极大的方便。

表5给出了两种不同厂家的防焦剂用量对采用促进剂DM-硫黄硫化体系的硫化胶的物理机械性能的影响。从这些数据中可以观察到,加入防焦剂CTP 0.1~0.45份,对其物性无显著影响,与次磺酰胺-硫黄硫化体系相同。

2.4 在生产中的应用

我厂自1985年开始对国产防焦剂CTP的应用进行试验,1987年又进行了专题应用

研究。首先是应用于胎冠胶中,以解决夏天气温高胶料易焦烧的问题。以后又在我厂自行设计的轻型载重子午线轮胎胶中应用,取得了一定的效果。1989年经意大利皮列里公司检验确认,沈阳有机化工二厂生产的防焦剂CTP基本合格,可应用于子午线轮胎。经过多年的实际生产应用,其质量较为稳定,防焦烧性能可满足子午线轮胎胶料的要求。在此期间也曾对国内其它厂家生产的防焦剂进行了试验,其效果均不理想。

表5 防焦剂CTP对促进剂DM-硫黄硫化体系硫化胶性能的影响

性 能	NR			SBR			NR/BR		
	空白	0.3份CTP		空白	0.3份CTP		空白	0.3份CTP	
		A	B		A	B		A	B
邵尔A型硬度,度	59	59	59	62	63	63	54	53	54
拉伸强度,MPa	25.3	26.0	26.0	23.9	22.2	23.6	9.6	9.8	10.0
扯断伸长率,%	560	580	590	610	570	600	580	610	620
100%定伸应力,MPa	1.7	1.8	1.7	1.5	1.5	1.4	0.7	0.7	0.7
300%定伸应力,MPa	9.5	9.8	9.6	8.4	8.1	7.9	3.2	3.1	3.1
扯断永久变形,%	34	36	36	16	14	16	20	20	20
撕裂强度,kN·mm ⁻¹	101	105	110	42	41	42	54.0	53.0	58.0
回弹值,%	54.0	52.8	52.5	54.0	53.3	54.3	49.8	49.3	50.0

3 结语

沈阳有机化工二厂生产的防焦剂CTP的红外谱图和化学特性以及在胶料中的物理化学性能和硫化特性都基本达到了进口同类产品的水平。防焦剂CTP是一种应用于橡胶工业的较好的配合剂,其对硫化胶的物性无显著影响。根据实际配方的需要,选择用量在0.1~0.4份之间较好,是一种值得推广应用的产品。

参考文献

- 1 龚 健等,特种橡胶制品,[4],14(1992)。
- 2 J. L. Lueken等,Rubber World,177,47(1977)。
- 3 S. J. Steward等,Rubber Age,102(10),56(1970)。
- 4 美国孟山都公司在穗技术座谈资料,1979.9。
- 5 王梦蛟等,橡胶工业,35[7],88(1988)。
- 6 王文福等,橡胶工业,[12],5(1981)。
- 7 刘文印等,特种橡胶制品,[3],7(1992)。
- 8 于希椿等,橡胶工业,38[16],361(1991)。